

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-69103  
(P2002-69103A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 C 1/06

識別記号

F I  
C 0 8 C 1/06

データベース (参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-181803 (P2001-181803)  
(22) 出願日 平成13年6月15日 (2001.6.15)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-180410 (P2000-180410)  
(32) 優先日 平成12年6月15日 (2000.6.15)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278  
株式会社ブリヂストン  
東京都中央区京橋1丁目10番1号  
(72) 発明者 虎谷 博蔵  
東京都小平市小川東町3-5-5-543  
(72) 発明者 貴島 研  
東京都小平市小川東町5-11-11-201  
(72) 発明者 橋本 隆次  
東京都小平市小川西町4-7-13-502  
(74) 代理人 100112335  
弁理士 藤本 英介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 天然ゴムラテックス及び恒粘度剤含有天然ゴムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 恒粘度剤の分散性に優れ、優れた恒粘度効果を発揮する天然ゴムラテックス及び恒粘度剤含有天然ゴムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 天然ゴムラテックスに恒粘度剤の脂肪酸鎖状化合物を溶媒としたエマルジョンを添加する。また、該天然ゴムラテックスを乾燥することによって恒粘度剤含有天然ゴムを得る。エマルジョンとすることにより恒粘度剤の分散性が向上し、恒粘度効果が発揮される。恒粘度剤としては、硫酸ヒドロキシアミン、セミカルバジド、ジメドン、ヒドラジドが使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムラテックスに恒粘度剤の脂肪酸鎖状化合物を溶媒としたエマルジョンを投入する工程を含む天然ゴムの製造方法。

【請求項2】 前記脂肪酸鎖状化合物が脂肪酸多価アルコールであることを特徴とする請求1に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項3】 前記脂肪酸多価アルコールがエチレングリコールまたはプロピレングリコールであることを特徴とする請求項1または2に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項4】 前記恒粘度剤がヒドラジド化合物である請求項1から3のいずれか1項に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項5】 前記ヒドラジド化合物が、下記一般式(I)で表される請求項4に記載の天然ゴムの製造方法。



(ただし、式中のRは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、炭素数3～30の芳香族環含有基を示す。)

【請求項6】 前記恒粘度剤が、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、シクロプロパンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘキサンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘプタンカルボン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、o-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、p-メトキシ安息香酸ヒドラジド、3,5-ジメチル安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジドからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項7】 恒粘度剤エマルジョンの濃度が3～50重量%である請求項1から6のいずれか1項に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項8】 脂肪酸鎖状化合物を溶媒とした恒粘度剤エマルジョンを添加したことを特徴とする天然ゴムラテックス。

【請求項9】 前記脂肪酸鎖状化合物が多価アルコールであることを特徴とする、請求項8に記載の天然ゴムラテックス。

【請求項10】 天然ゴムラテックスに脂肪酸鎖状化合物に溶解した恒粘度剤を添加することにより得られる恒粘度剤含有天然ゴム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた恒粘度効果を有する天然ゴムラテックス及び天然ゴム並びに恒粘度剤含有天然ゴムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、天然ゴムラテックスは、タイ・

マレーシア・インドネシアなどの熱帯諸国で産出されている。産出された天然ゴムラテックスは、凝固、乾燥などの処理を施され、天然ゴムとしてその産出種、グレード等により分けられている。天然ゴムは、その優れた物理的性質のため、ゴム産業、タイヤ産業界において幅広く、かつ、大量に使用されている。乾燥された直後の天然ゴムは、ムーニー粘度が60～70と低いが、採集後、貯蔵・輸送される数カ月の間にムーニー粘度が90～100近くまで上昇してしまう(これを貯蔵硬化(storage hardening)という)。

【0003】天然ゴムが貯蔵硬化する原因として、イソプレレン鎖中の異種結合(アルデヒド基など)が天然ゴム中のタンパク質、アミノ酸と反応することによって架橋しゲル化(ゲル量の増加)が起こるとされている(文献等でもそのメカニズムははっきりと解明されていない)。天然ゴムにおけるゲル化は、加工性を悪化させることとなる。また、一般に、天然ゴムは、物性面から分子量が大きい方が好ましく、分子量の低下は天然ゴムの物性に悪影響を及ぼすこととなる。この分子量やゲル量は、水洗後の天然ゴムの乾燥条件、その後の天然ゴムの保存状態で大きく左右されるものである。

【0004】上記貯蔵硬化等を防ぐための天然ゴム用の恒粘度剤として、硫酸ヒドロキシルアミン( $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ )、セミカルバジド( $NH_2NHCONH_2$ )、ヒドロキシルアミン、ジメドン(1, 1-ジメチルシクロヘキサン-3, 5-ジオン)、ヒドラジドなどが知られている。

【0005】本出願人は、乾燥直後の天然ゴムに恒粘度剤を添加することにより恒粘度効果を有する天然ゴムを製造する方法などを出願している(特開平7-48404号、特開平7-48405号、特開平8-67703号など)。これらの公報に開示されている天然ゴムの製造方法等では、恒粘度効果に優れた天然ゴムが得られるものであるが、その製造方法は恒粘度剤を希釈せずに天然ゴムに添加するものであり、添加する恒粘度剤の分散性が一定しないので未だ恒粘度効果に優れた天然ゴムが得られない場合がある点に問題がある。

【0006】また、英国特許第1472064号には、ラテックスに溶剤としてキシレンを用いてエマルジョン化したヒドラジド化合物を添加することが開示されている。しかし、キシレンなどの芳香族系の化合物は人体や環境への影響が懸念されるため、好ましくない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題を解消しようとするものであり、天然ゴムラテックス及び天然ゴムへの恒粘度剤の分散性を更に向上せしめ、優れた恒粘度効果を発揮する天然ゴムラテックス及び恒粘度剤含有天然ゴム並びにその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題等を解決するため、鋭意検討した結果、特定の処理をした恒粘度剤を天然ゴムラテックスに含有させることにより、分散性、恒粘度効果に優れた天然ゴムラテックスが得られることが判明し、さらに研究を続けた結果、上記目的の天然ゴムラテックス及び恒粘度剤含有天然ゴムの製造方法を得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】すなわち、本発明は、(1)から(10)からなる。

(1)天然ゴムラテックスに恒粘度剤の脂肪族鎖状化合物を溶媒としたエマルジョンを投入する工程を含む天然ゴムの製造方法。

(2)前記脂肪族鎖状化合物が脂肪族多価アルコールであることを特徴とする上記(1)に記載の天然ゴムの製造方法。

(3)前記脂肪族多価アルコールがエチレングリコールまたはプロピレングリコールであることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の天然ゴムの製造方法。

(4)前記恒粘度剤がヒドラジド化合物である前記(1)から(3)のいずれか1つに記載の天然ゴムの製造方法。

(5)前記ヒドラジド化合物が、下記一般式(I)で表される前記(4)に記載の天然ゴムの製造方法。

$R-CONHNH_2$  ..... (I)

(ただし、式中のRは、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数3~30の芳香族環含有基を示す。)

【0010】(6)前記恒粘度剤が、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、シクロアロパンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘキサンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘプタンカルボン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、o-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、p-メトキシ安息香酸ヒドラジド、3,5-ジメチル安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジドからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(5)に記載の天然ゴムの製造方法。

(7)恒粘度剤エマルジョンの濃度が3~50重量%である上記(1)から(6)のいずれか1つに記載の天然ゴムの製造方法。

(8)脂肪族鎖状化合物を溶媒とした恒粘度剤エマルジョンを添加したことを特徴とする天然ゴムラテックス。

(9)前記脂肪族鎖状化合物が多価アルコールであることを特徴とする、前記(8)に記載の天然ゴムラテックス。

(10)天然ゴムラテックスに脂肪族鎖状化合物に溶解した恒粘度剤を添加することにより得られる恒粘度剤含有天然ゴム。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の天然ゴムの製造方法は、天然ゴムラテックスに脂肪族鎖状化合物を溶媒とした恒粘度剤のエマルジョンを添加する工程を含むことを特徴とするものであり、具体的には、天然ゴムの製造工程、すなわち、タッピング-凝固-洗浄(水洗い)-脱水-乾燥-パッキングの順で生産されている天然ゴムの製造工程において、タッピング後凝固前の天然ゴムラテックスに、脂肪族鎖状化合物の溶媒で希釈した恒粘度剤液を添加する工程とを含むことを特徴とするものである。上述のように天然ゴムラテックスにエマルジョン化した恒粘度剤を投入することにより、恒粘度剤の分散性を向上せしめ、天然ゴムとの混練が不十分な場合等でも優れた恒粘度効果を発揮せしめることができるものである。

【0012】本発明において、恒粘度剤エマルジョンの溶媒としては脂肪族鎖状化合物を用いる必要がある。溶媒として脂肪族鎖状化合物を用いることにより、人体、環境に悪影響を与えることなく恒粘度剤の分散性を向上せしめ、天然ゴムラテックスに優れた恒粘度効果を付与し、ゲル化抑制を発揮せしめることができる。

【0013】ここで、脂肪族鎖状化合物としては、飽和-不飽和、直鎖-分岐の別は問わない。また、その分子中に水酸基、カルボキシル基などの官能基を少なくとも一つ有していても良い。具体的には、ヘキサン、ペンタン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコールなどが挙げられ、中でも多価アルコールが好ましい。

【0014】本発明の恒粘度剤溶液に用いる恒粘度剤としては、例えば、硫酸ヒドロキシルアミン、セミカルバジド、ジメドン(1,1-ジメチルシクロヘキサン-3,5-ジオン)、下記一般式(I)で表されるヒドラジド化合物が挙げられる。

$R-CONHNH_2$  ..... (I)

(ただし、式中のRは、炭素数3~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数3~30の芳香族環含有基を示す。)

【0015】上記一般式(I)で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、シクロアロパンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘキサンカルボン酸ヒドラジド、シクロヘプタンカルボン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、o-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、p-メトキシ安息香酸ヒドラジド、3,5-ジメチル安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジドからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0016】本発明では、更に優れた分散性及び恒粘度

効果の更なる向上の点から、好ましくは、恒粘度剤が脂肪酸ヒドラジドであることが望ましく、中でもラウリン酸ヒドラジドが望ましい。上記恒粘度剤は、エマルジョンとして投入される。恒粘度剤エマルジョンは、乳化剤と、必要に応じて親和剤とを用い、通常の方法で得ることができる。

【0017】恒粘度剤エマルジョンの濃度は、3～50重量%であることが好ましい。上記濃度が3重量%未満であると、所望量の恒粘度剤を添加するのに必要となる恒粘度剤の量が多くなりすぎ、また、濃度が50重量%を越えると、液の安定性を損ない、また、薬品の分散性が低下するなどの不具合を生じることがあるため、好ましくない。

【0018】また、恒粘度剤エマルジョンの天然ゴムに対する添加量は、好ましくは、0.003～100重量%であり、更に、0.005～85重量%であることが望ましい。

【0019】本発明の天然ゴムラテックスは、タッピング後、凝固前の天然ゴムラテックスと脂肪酸鎖状化合物を溶媒とする恒粘度剤エマルジョンとをミキサーなどで混合することにより得られる。

【0020】また、本発明において、恒粘度剤の含有量は、天然ゴムラテックス中の固形分に対して、0.001から3重量%、さらには、0.03から2.5重量%とすることが望ましい。上記含有量が0.001重量%未満の場合は、恒粘度効果を発揮することができないことがあり、好ましくない。一方、3重量%を超えると、恒粘度剤がゴム組成物中に残留することがあり、結果として、ゴム組成物の低発熱性及び耐久性を低下させたり、また、カーボンブラック他配合薬品の分散性を低下させたりする可能性があるため好ましくない。

【0021】本発明の天然ゴムラテックスを通常の方法により凝固、洗浄、脱水、乾燥することにより、本発明の恒粘度剤含有天然ゴムを得ることができる。

【0022】本発明における天然ゴムを乾燥する工程としては、天然ゴムラテックスの産地種などに応じて、また、水洗後のゴムの状態に合わせて、例えば、水洗脱水後の天然ゴムの乾燥を一段階で乾燥する工程、または、二段階以上の多段階で乾燥する工程が挙げられる。水洗脱水後の乾燥する工程を、二段階以上の多段階で構成すれば、各段階の乾燥条件を設定できるのみでなく各段階終了時にもゴムの状態をチェックし、次段階の乾燥条件を設定することができるため乾燥後のゴムの品質にバラつきが小さいものとなる。なお、上記乾燥する工程は一段階で乾燥するよりも乾燥段階が多い方が品質を保つ上で好ましいが、コストが高くなる傾向にある。恒粘度剤の添加は、この多段階の間であっても良い。

【0023】本発明における上記乾燥工程の乾燥温度は、使用する（産出される）天然ゴムの種類、グレードなどにより適宜設定されるが、一段階で乾燥する場合は

100℃以上140℃以下であることが好ましく、また、乾燥を多段階で行う場合は、各段階の乾燥温度は100℃以上140℃以下であることが好ましく、最終段階以前の乾燥温度は110℃以上140℃以下、最終段階の乾燥温度は100℃以上130℃以下であることが更に望ましい。

【0024】また、乾燥時間も上記と同様に使用する（産出される）天然ゴムの種類、グレードなどにより適宜設定されるが、一段階で乾燥する場合は200分以下、多段階で乾燥する場合は最終段階以前の乾燥時間が20分以上であること、第一段階から最終段階までの乾燥時間の合計が200分以下であることが望ましい。上記乾燥条件で使用する乾燥機械としては、通常の天然ゴムの乾燥工程で用いられているものが使用でき、例えば、エアドライヤー、減圧乾燥器が挙げられる。

【0025】上記乾燥温度が上記一段階又は多段階の場合に、共に140℃を越えると、乾燥が過剰に進み、分子量が低下する恐れがあり、また、共に100℃未満であると、乾燥時間を長めに、設定する必要があるためゲル量が増加することがある。上記多段階乾燥の場合に最終段階以前の乾燥時間が20分未満であると、荒飛ばしの効果が十分でないこと、具体的には、乾燥処理工程前の水洗時に生ゴム表面に付着した多量の水分を蒸発させることができないことがある。また、第一段階から最終段階までの乾燥時間の合計を200分以下としたのは、ゲル化抑制のためであり、合計時間が200分を越えると、ゲル化の抑制ができなくなることがある。更に、上記多段階乾燥の場合における乾燥温度及び乾燥時間は、それぞれ独立して設定されるものではなく、各段階終了時にゴムの状態をチェックし、次段階の乾燥条件を設定することができるものである。例えば、ある段階において、かなり乾燥が進んでいる場合は次段階以降の乾燥は比較的低温、短時間に設定する必要がある。

【0026】本発明の天然ゴムの製造方法においては、更に、混練後、ストレーナー処理をしてもよい。これにより、分子量が高く、更に、ゴミ分のない天然ゴムが得られる。ここでいう「ストレーナー処理」とは、メッシュ状部材を用いて恒粘度剤含有天然ゴム中に含まれるゴミ分を除去する処理をいう。

【0027】本発明では、上述の如く水洗後の天然ゴムの乾燥工程で、ゴム状態に合わせ、一段階または各段階の乾燥条件を設定できるので、ゲル化の抑制及び分子量低下の防止が図られる乾燥工程とすることができ。前記乾燥処理工程で処理された乾燥後の天然ゴムの分子量は、100万以上であることが好ましく、さらに好ましく130万以上である。天然ゴムの分子量が100万未満であると、ゴム組成物として用いたときの物性が十分でないことがある。

【0028】本発明の天然ゴムラテックスは脂肪酸鎖状化合物を溶媒とした恒粘度剤エマルジョンを添加するこ

とにより得られる。このように構成される本発明の天然ゴムラテックスでは、分散性、恒粘度効果に優れる恒粘度剤が含有されることとなるので、優れた恒粘度効果が付与され、しかも、ゲル化の抑制が図られ分子量も高い天然ゴムラテックスが得られることとなる。

【0029】本発明の恒粘度剤含有天然ゴムは、上記の恒粘度剤を含有した天然ゴムラテックスを乾燥することにより得られる。

【0030】なお、本発明の上記工程で得られた恒粘度天然ゴムには、必要に応じて、充填剤、補強剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等の任意成分を含有させ、所望のゴム組成物を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的かつ詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1～3及び比較例1～2

恒粘度剤含有天然ゴムラテックスの調製

タッピング後の天然ゴムラテックスに下記表1に示される恒粘度剤をエマルジョンとして添加し、恒粘度剤含有天然ゴムラテックスを得た。得られた各恒粘度剤含有天然ゴムラテックスについて、下記評価法により異物量を評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0033】〔乾燥工程、恒粘度剤含有天然ゴムの調製〕次に、上記で得た恒粘度剤含有天然ゴムラテックスを下記に示す乾燥処理条件にて、また、乾燥機械として共にエアドライヤー（GEER OVEN、上島製作所社製）を使用して乾燥し恒粘度剤含有天然ゴムを得た。

【0034】〔乾燥条件〕下記①又は②に示される乾燥処理条件にて乾燥した。

（乾燥処理条件）

①実施例1、3及び比較例1、2  
一段階で下記条件で乾燥処理した。

乾燥温度：120℃、乾燥時間：120分

②実施例2

二段階で下記条件で乾燥処理した。

乾燥温度：第一段階120℃、第二段階110℃

乾燥時間：第一段階 60分、第二段階 60分

二段階乾燥処理は、第一段階として上記乾燥温度・時間で第一乾燥室にて行い、次いで、第一乾燥室で処理した天然ゴムを第二段階となる第二乾燥室に移動して上記乾燥温度・時間で処理した。得られた各天然ゴムについて、下記評価法により恒粘度効果、分子量を評価した。結果を下記表1に示す。

【0035】（恒粘度効果評価方法）JIS K 6300-1994に準拠して、製造直後の100℃におけるムーニー粘度：ML1+4(ORI)と、この天然ゴムを60℃オープン中に7日間保管した後の100℃におけるムーニー粘度：ML1+4(AGED)を測定し、恒粘度効果として、ML1+4(AGED)-ML1+4(ORI)によりその差を求めて恒粘度効果を評価した。なお、各実施例及び比較例について、恒粘度剤含有天然ゴムラテックス及び天然ゴムの製造工程及び本評価試験を夫々5回ずつ行い、その平均値を求めた。上記評価法の数値が低いほど恒粘度効果が高いことを示し、標準偏差（σ）が小さいほど恒粘度効果が更に良好なことを示す。

【0036】（分子量の評価法）ゲル浸透クロマトグラフィー法により分子量を測定し、測定装置には、東ソー社製のゲルパーミエーションクロマトグラフ（Gel Permeation Chromatograph）HCL-8020、カラムには東ソー社製のGMHXL、校正には東ソー社製の標準ポリスチレン、溶媒にはTHF 1級、溶液には0.01g サンプル/30cc THFをそれぞれ用いた。

【0037】（異物量の評価法）ISO 249-1987に準拠して測定した。

【0038】

【表1】

		比較例		実施例		
		1	2	1	2	3
薬品なし (USS/CL原料) * <sup>1</sup>		○	—	—	—	—
PHZ水溶液のラテックス投入 (phr)		—	○** 0.2	—	—	—
LHZエマルジョンのラテックス投入 (phr)		—	—	○* <sup>3</sup> 2.3	○* <sup>4</sup> 0.6	○* <sup>5</sup> 4.6
恒 粘 度 効 果	1	13.0	9	2.1	1.7	2.4
	2	12.9	7.5	2.1	1.6	2.2
	3	10.3	6.5	1.3	1.5	1.4
	4	9.2	6	1.0	1.0	1.2
	5	8.5	5.5	0.7	0.6	0.8
	平均	10.8	6.9	1.4	1.3	1.6
	標準偏差	2.1	1.4	0.6	0.5	0.7
分子量		168	178	175	185	172
異物量		0.12	0.03	0.03	0.03	0.03

PHZ: プロピオン酸ヒドラジド

LHZ: ラウリン酸ヒドラジド

\*<sup>1</sup>薬品投入せず。\*<sup>2</sup>PHZの50質量%の水溶液。\*<sup>3</sup>エマルジョン中のLHZ濃度10質量%。\*<sup>4</sup>エマルジョン中のLHZ濃度50質量%。\*<sup>5</sup>エマルジョン中のLHZ濃度5質量%。

【0039】上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～3は、本発明の範囲外となる比較例1、2に較べて、恒粘度効果に優れていることが判明した。特に、実施例2は、二段階で乾燥したものであるので、更に恒粘度効果に優れている。

\*

\*【0040】

【発明の効果】本発明によれば、恒粘度剤の分散性に優れ、優れた恒粘度効果を発揮する天然ゴムラテックス及び恒粘度剤含有天然ゴムとその製造方法が提供される。

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1] The manufacture approach of natural rubber including the process which supplies the emulsion which used the aliphatic series open chain compound of a \*\*\*\*\* agent as the solvent to natural rubber latex.

[Claim 2] The manufacture approach of natural rubber given in the claim 1 characterized by said aliphatic series open chain compound being aliphatic series polyhydric alcohol.

[Claim 3] The manufacture approach of the natural rubber according to claim 1 or 2 characterized by said aliphatic series polyhydric alcohol being ethylene glycol or propylene glycol.

[Claim 4] The manufacture approach of natural rubber given in any 1 term of claims 1-3 said whose \*\*\*\*\* agents are hydrazide compounds.

[Claim 5] The manufacture approach of natural rubber according to claim 4 that said hydrazide compound is expressed with the following general formula (I).

R-CONHNH<sub>2</sub> ..... (I)

(However, R in a formula shows the alkyl group of carbon numbers 1-30, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-30, and the aromatic series ring content radical of carbon numbers 3-30.)

[Claim 6] Said \*\*\*\*\* agent The aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, Lauric-acid hydrazide, palmitic-acid hydrazide, stearic acid hydrazide, Cyclopropane

carboxylic-acid hydrazide, cyclohexane-carboxylic-acid hydrazide, Cycloheptane carboxylic-acid hydrazide, benzoic-acid hydrazide, ortho-toluylic-acid hydrazide, The manufacture approach of the natural rubber according to claim 5 which is at least one sort chosen from the group which consists of meta-toluylic-acid hydrazide, para-toluylic-acid hydrazide, para-methoxy-benzoic-acid hydrazide, 3, 5-dimethyl benzoic-acid hydrazide, and 1-naphthoic-acid hydrazide.

[Claim 7] The manufacture approach of natural rubber given in any 1 term of claims 1-6 whose concentration of a \*\*\*\*\* agent emulsion is 3 - 50 % of the weight.

[Claim 8] Natural rubber latex characterized by adding the \*\*\*\*\* agent emulsion which used the aliphatic series open chain compound as the solvent.

[Claim 9] Natural rubber latex according to claim 8 characterized by said aliphatic series open chain compound being polyhydric alcohol.

[Claim 10] \*\*\*\*\* agent content natural rubber obtained by adding the \*\*\*\*\* agent dissolved in the aliphatic series open chain compound to natural rubber latex.

## DETAILED DESCRIPTION

[0001] This invention relates to the manufacture approach of \*\*\*\*\* agent content natural rubber at the natural rubber latex and the natural rubber list which have the outstanding \*\*\*\*\* effectiveness.

[0002] Generally, natural rubber latex is produced in tropical countries, such as Thailand Malaysia Indonesia. Coagulation, desiccation, etc. are processed and the produced natural rubber latex is divided by the production kind, grade, etc. as natural rubber. Natural rubber is broadly used in large quantities in rubber industry and the tire industrial world for the outstanding



physical property. Although the natural rubber immediately after drying has Mooney viscosity as low as 60-70, while [ several months ] it is stored and conveyed after a collection, Mooney viscosity goes up to 90 to about 100 (this is called storage hardening [storage hardening]).

[0003] As a cause in which natural rubber carries out storage hardening, different-species association in an isoprene chain (aldehyde group etc.) constructs a bridge by reacting with the protein in natural rubber, and amino acid, and it is supposed that gelation (increment in the amount of gels) takes place it (the mechanism is not clearly solved by reference). The gelation in natural rubber makes workability get worse. Moreover, generally, the one of natural rubber where a physical-properties side to molecular weight is larger will be desirable, and the fall of molecular weight will have a bad influence on the physical properties of natural rubber. This molecular weight and amount of gels are greatly influenced by the desiccation conditions of the natural rubber after rinsing, and the state of preservation of subsequent natural rubber.

[0004] As a \*\*\*\*\* agent for the natural rubber for preventing the above-mentioned storage hardening etc., hydroxylamine sulfate ( $\text{NH}_2 \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ), a semicarbazide ( $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ ), a hydroxylamine, dimedone (the 1 and 1-dimethylcyclohexane -3, 5-dione), hydrazide, etc. are known.

[0005] These people have applied for the approach of manufacturing the natural rubber which has the \*\*\*\*\* effectiveness etc., by adding a \*\*\*\*\* agent to the natural rubber immediately after desiccation (JP,7-48404,A, JP,7-48405,A, JP,8-67703,A, etc.). Although the natural rubber which is excellent in the \*\*\*\*\* effectiveness is obtained by the manufacture approach of the natural rubber currently indicated by these official reports, since the dispersibility of the manufacture approach of the \*\*\*\*\* agent which adds to natural rubber, without diluting a

\*\*\*\*\* agent, and is added is not fixed, a problem is in the point that the natural rubber which is still excellent in the \*\*\*\*\* effectiveness may not be obtained.

[0006] Moreover, adding the hydrazide compound which used and emulsion-ized the xylene as a solvent to the latex for the British patent No. 1472064 is indicated. However, the compound of aromatic series systems, such as a xylene, is not desirable in order to be anxious about the effect on the body or an environment.

[0007] This invention tends to solve the problem of the above-mentioned conventional technique, makes the dispersibility of the \*\*\*\*\* agent to natural rubber latex and natural rubber improve further, and aims at providing with the manufacture approach the natural rubber latex and the \*\*\*\*\* agent content natural rubber list which demonstrate the outstanding \*\*\*\*\* effectiveness.

[0008] In order to solve the technical problem of the above-mentioned conventional technique etc., as a result of it becoming clear that the natural rubber latex which is excellent in dispersibility and the \*\*\*\*\* effectiveness by making natural rubber latex contain the \*\*\*\*\* agent which carried out specific processing as a result of inquiring wholeheartedly is obtained and continuing research further, this invention persons succeed in acquiring the manufacture approach of the natural rubber latex of the above-mentioned purpose, and \*\*\*\*\* agent content natural rubber, and came to complete this invention.

[0009] That is, this invention consists of (1) to (10).

(1) The manufacture approach of natural rubber including the process which supplies the emulsion which used the aliphatic series open chain compound of a \*\*\*\*\* agent as the solvent to natural rubber latex.

(2) The manufacture approach of natural rubber given in the above (1) characterized by said aliphatic series open chain compound being aliphatic series polyhydric alcohol.

(3) The above (1) characterized by said aliphatic series polyhydric alcohol being ethylene glycol or propylene glycol, or the manufacture approach of natural rubber given in (2).

(4) The manufacture approach of the natural rubber any one publication of the above (1) to the (3) that said \*\*\*\*\* agent is a hydrazide compound.

(5) The manufacture approach of natural rubber given in the above (4) by which said hydrazide compound is expressed with the following general formula (I).

$R-CONHNH_2$  ..... (I)

(However, R in a formula shows the alkyl group of carbon numbers 1-30, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-30, and the aromatic series ring content radical of carbon numbers 3-30.)

[0010] Said \*\*\*\*\* agent (6) The aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, Butanoic acid hydrazide, lauric-acid hydrazide, palmitic-acid hydrazide, Stearic acid hydrazide, cyclopropane carboxylic-acid hydrazide, cyclohexane-carboxylic-acid hydrazide, Cycloheptane carboxylic-acid hydrazide, benzoic-acid hydrazide, ortho-toluylic-acid hydrazide, The manufacture approach of natural rubber given in the above (5) which is at least one sort chosen from the group which consists of meta-toluylic-acid hydrazide, para-toluylic-acid hydrazide, para-methoxy-benzoic-acid hydrazide, 3, 5-dimethyl benzoic-acid hydrazide, and 1-naphthoic-acid hydrazide.

(7) The manufacture approach of the natural rubber any one publication of the above (1) to the (6) that the concentration of a \*\*\*\*\* agent emulsion is 3 - 50 % of the weight.

(8) Natural rubber latex characterized by adding the \*\*\*\*\* agent emulsion which used the aliphatic series open chain compound as the solvent.

(9) Natural rubber latex given in the above (8) characterized by said aliphatic series open chain compound being polyhydric alcohol.

(10) \*\*\*\*\* agent content natural rubber obtained by adding the \*\*\*\*\* agent dissolved in the aliphatic series open chain compound to natural rubber latex.

[0011] Below, the gestalt of operation of this invention is explained in detail. It is what is characterized by the manufacture approach of the natural rubber of this invention including the process which adds the emulsion of the \*\*\*\*\* agent which used the aliphatic series open chain compound as the solvent in natural rubber latex. Specifically In the production process of natural rubber, i.e., the production process of the natural rubber currently produced in order of tapping-coagulation-washing (washing in cold water)-dehydration-desiccation-packing It is characterized by including the process which adds the \*\*\*\*\* agent liquid diluted with the solvent of an aliphatic series open chain compound in the natural rubber latex before coagulation after tapping. The dispersibility of a \*\*\*\*\* agent is made to be able to improve and the \*\*\*\*\* effectiveness excellent also in the case where kneading with natural rubber is inadequate can be made to demonstrate by supplying the emulsion-ized \*\*\*\*\* agent to natural rubber latex as mentioned above.

[0012] In this invention, it is necessary to use an aliphatic series open chain compound as a solvent of a \*\*\*\*\* agent emulsion. The dispersibility of a \*\*\*\*\* agent is made to be able to improve, without having a bad influence on the body and an environment, the \*\*\*\*\* effectiveness excellent in natural rubber latex can be given, and gelation control can be made to demonstrate by using an aliphatic series open chain compound as a solvent.

[0013] Here, the exception of saturation-partial saturation and straight chain-branching does not ask as an aliphatic series open chain compound. Moreover, you may have at least one functional

groups, such as a hydroxyl group and a carboxyl group, in the molecule. Polyhydric alcohol, such as aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a pentane, and a heptane, ethylene glycol, and propylene glycol, etc. is mentioned, and, specifically, polyhydric alcohol is desirable especially.

[0014] As a \*\*\*\*\* agent used for the \*\*\*\*\* agent solution of this invention, the hydrazide compound expressed with hydroxylamine sulfate, a semicarbazide, dimedone (the 1 and 1-dimethylcyclohexane -3, 5-dione), and the following general formula (I) is mentioned, for example.

$R-CONHNH_2$  ..... (I)

(However, R in a formula shows the alkyl group of carbon numbers 3-30, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-30, and the aromatic series ring content radical of carbon numbers 3-30.)

[0015] As a hydrazide compound expressed with the above-mentioned general formula (I) For example, the aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, Lauric-acid hydrazide, palmitic-acid hydrazide, stearic acid hydrazide, Cyclopropane carboxylic-acid hydrazide, cyclohexane-carboxylic-acid hydrazide, Cycloheptane carboxylic-acid hydrazide, benzoic-acid hydrazide, ortho-toluylic-acid hydrazide, At least one sort chosen from the group which consists of meta-toluylic-acid hydrazide, para-toluylic-acid hydrazide, para-methoxy-benzoic-acid hydrazide, 3, 5-dimethyl benzoic-acid hydrazide, and 1-naphthoic-acid hydrazide is mentioned.

[0016] From the point of the further improvement in the dispersibility and the \*\*\*\*\* effectiveness of having excelled in this invention further, it is desirable preferably for a \*\*\*\*\* agent to be aliphatic series hydrazide, and lauric-acid hydrazide is desirable especially. The above-mentioned \*\*\*\*\* agent is supplied as an emulsion. A \*\*\*\*\* agent emulsion can be obtained by the usual approach using an affinity agent an emulsifier and if needed.

[0017] As for the concentration of a \*\*\*\*\* agent emulsion, it is desirable that it is 3 - 50 % of the weight. Since the fault of spoiling the stability of liquid and the dispersibility of a chemical falling may be produced when the amount of a \*\*\*\*\* agent which is needed for adding the \*\*\*\*\* agent of the amount of requests when the above-mentioned concentration is less than 3 % of the weight increases too much and concentration exceeds 50 % of the weight, it is not desirable.

[0018] Moreover, preferably, the addition to the natural rubber of a \*\*\*\*\* agent emulsion is 0.003 - 100 % of the weight, and it is still more desirable that it is 0.005 - 85 % of the weight.

[0019] The natural rubber latex of this invention is obtained by mixing the \*\*\*\*\* agent emulsion which uses the natural rubber latex and the aliphatic series open chain compound after tapping and before coagulation as a solvent by a mixer etc.

[0020] Moreover, as for the content of a \*\*\*\*\* agent, in this invention, it is desirable to consider as 0.03 to 2.5 % of the weight from 0.001 further 3% of the weight to the solid content in natural rubber latex. When the above-mentioned content is less than 0.001 % of the weight, the \*\*\*\*\* effectiveness may be unable to be demonstrated and it is not desirable. On the other hand, it is not desirable in order for a \*\*\*\*\* agent to remain in a rubber constituent, and to reduce the low febrility of a rubber constituent, and endurance and to reduce dispersibility of a combination chemical besides carbon black as a result, if it exceeds 3 % of the weight.

[0021] The \*\*\*\*\* agent content natural rubber of this invention can be obtained by solidifying and washing it, dehydrating it and drying the natural rubber latex of this invention by the usual approach.

[0022] As a process which dries the natural rubber in this invention, the process which dries desiccation of the natural rubber after rinsing dehydration by the single step according to the

condition of the rubber after rinsing, corresponding to the place-of-production kind of natural rubber latex etc., or the process dried on two or more steps of multistage stories is mentioned. If the process dried after rinsing dehydration is constituted from two or more steps of multistage stories, since it not only can set up the desiccation conditions of each phase, but it can check the condition of rubber and the desiccation conditions of a next step story can be set up at the time of each phase termination, it will become the quality of the rubber after desiccation with a rose with few things. In addition, by Kami at whom the direction with many desiccation phases maintains quality, although the above-mentioned process which carries out desiccation is desirable, it is in the inclination for cost to become high, rather than it dries by the single step. Addition of a \*\*\*\*\* agent may be between this multistage story.

[0023] Although the drying temperature of the above-mentioned desiccation process in this invention is suitably set up by the class of natural rubber (produced) to be used, grade, etc. When it is desirable that it is 100 degrees C or more 140 degrees C or less when drying by the single step and it dries on a multistage story As for the drying temperature of each phase, it is desirable that it is [ 100 degrees-C or more ] 140 degrees C or less, and, as for the drying temperature of 110-degree-C or more 140 degrees C or less and a culmination, it is [ the drying temperature before a culmination ] still more desirable that it is [ 100 degrees-C or more ] 130 degrees C or less.

[0024] Moreover, although suitably set up by the class of natural rubber (produced) which uses the drying time as well as the above, grade, etc., when drying by the single step and drying on a multistage story 200 or less minutes, it is desirable that the drying time before a culmination is 20 minutes or more and for the sum total of the drying time from a first stage story to a culmination to be 200 or less minutes. As a desiccation machine used on the above-mentioned

desiccation conditions, what is used at the desiccation process of usual natural rubber can be used, for example, an air dryer and a vacuum drier are mentioned.

[0025] When the above-mentioned drying temperature is a Norikazu Kami phase or a multistage story and both 140 degrees C are exceeded, desiccation progresses superfluously, there is a possibility that molecular weight may fall, and when it is both less than 100 degrees C, since it is necessary to set up the drying time, the amount of gels may increase it for a long time.

Specifically, the effectiveness of \*\*\*\*\* not being enough in the drying time before a culmination being less than 20 minutes in the above-mentioned multistage story desiccation and a lot of moisture which adhered to the crude-rubber front face at the time of rinsing before desiccation down stream processing may be evaporated. Moreover, as for it [ the sum total of the drying time from a first stage story to a culmination / 200 or less minutes ], control of gelation becomes impossible, when it is for gelation control and sum total time amount exceeds 200 minutes. Furthermore, the drying temperature and the drying time of a case of the above-mentioned multistage story desiccation are not set up independently, respectively, at the time of each phase termination, can check the condition of rubber and can set up the desiccation conditions of a next step story. For example, in a certain phase, when desiccation is progressing considerably, it is necessary to set the desiccation after a next step story as low temperature and a short time comparatively.

[0026] In the manufacture approach of the natural rubber of this invention, strainer processing may be further carried out after kneading. Thereby, molecular weight is high and the natural rubber the amount of dust is not is obtained further. The processing which removes a part for the dust by which "strainer processing" here is included in \*\*\*\*\* agent content natural rubber using a mesh-like member is said.



[0027] In this invention, since it doubles with a rubbery state and a single step or the desiccation conditions of each phase can be set up at the desiccation process of the natural rubber after rinsing like \*\*\*\*, it can consider as the desiccation process at which control of gelation and prevention of a molecular weight fall are achieved. It is 1,300,000 or more that the molecular weight of the natural rubber after the desiccation processed by said desiccation down stream processing is 1 million or more desirable still more preferably. When the molecular weight of natural rubber is less than 1 million, the physical properties when using as a rubber constituent are not sometimes enough.

[0028] The natural rubber latex of this invention is obtained by adding the \*\*\*\*\* agent emulsion which used the aliphatic series open chain compound as the solvent. Thus, in the natural rubber latex of this invention constituted, since the \*\*\*\*\* agent which is excellent in dispersibility and the \*\*\*\*\* effectiveness will contain, the outstanding \*\*\*\*\* effectiveness is given, moreover, control of gelation will be achieved and natural rubber latex also with high molecular weight will be obtained.

[0029] The \*\*\*\*\* agent content natural rubber of this invention is obtained by drying the natural rubber latex containing the above-mentioned \*\*\*\*\* agent.

[0030] In addition, if needed, the \*\*\*\*\* natural rubber obtained at the above-mentioned process of this invention is made to contain arbitration components, such as a bulking agent, a reinforcing agent, a softener, a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, a vulcanization promotion assistant, and an antioxidant, and a desired rubber constituent can be obtained to it.

[0031]

[Example] By the example and the example of a comparison, about this invention, although explained to a detail, this inventions are not [ the following and ] still more concrete and the thing limited to the following example.

[0032] The \*\*\*\*\* agent shown in the following table 1 at the natural rubber latex after preparation tapping of examples 1-3 and the example 1 of a comparison - 2 \*\*\*\*\* agent content natural rubber latex was added as an emulsion, and \*\*\*\*\* agent content natural rubber latex was obtained. About each obtained \*\*\*\*\* agent content natural rubber latex, the amount of foreign matters was evaluated by the following appraisal method. These results are shown in the following table 1.

[0033] [Preparation of a desiccation process and \*\*\*\*\* agent content natural rubber] Next, on the desiccation processing conditions which show below the \*\*\*\*\* agent content natural rubber latex obtained above, it dried as [ both ] a desiccation machine using the air dryer (GEER OVEN, the Kamishima factory company make), and \*\*\*\*\* agent content natural rubber was obtained again.

[0034] [Desiccation conditions] It dried on the desiccation processing conditions shown in the following \*\* or \*\*.

(Desiccation processing conditions)

\*\* Desiccation processing was carried out on the following conditions by examples 1 and 3 and the example 1 of a comparison, and two single steps.

drying-temperature: -- 120 degrees C and the drying-time:120-minute \*\* example 2 --

desiccation processing was carried out on the following conditions in two steps.

Drying temperature: 120 degrees C of first stage stories, 110 degrees-C drying-time: first stage story of second stage stories 60 minutes, second stage story 60 two-step desiccation processing per minute was performed by the above-mentioned drying temperature and time amount as a first stage story in the first drying room, subsequently, it moved to the second drying room used as a second stage story, and the natural rubber processed in the first drying room was processed by the above-mentioned drying temperature and time amount. About each obtained natural rubber, the \*\*\*\*\* effectiveness and molecular weight were evaluated by the following appraisal method. A result is shown in the following table 1.

[0035] (The \*\*\*\*\* effectiveness evaluation approach) JIS K It is based on 6300-1994. Mooney viscosity in 100 degrees C immediately after manufacture : ML 1+4 (ORI), Mooney viscosity in 100 degrees C after keeping this natural rubber for seven days in 60 degree-C oven: ML 1+4 (AGED) was measured and ML1+4(AGED)-ML 1+4 (ORI) estimated the \*\*\*\*\* effectiveness in quest of that difference as \*\*\*\*\* effectiveness. In addition, about each example and the example of a comparison, the production process of \*\*\*\*\* agent content natural rubber latex and natural rubber and this evaluation trial were performed by a unit of 5 times, respectively, and the average was calculated. It is shown that the \*\*\*\*\* effectiveness is so high that the numeric value of the above-mentioned appraisal method is low, and it is shown that the \*\*\*\*\* effectiveness is so still better that standard deviation (sigma) is small.

[0036] (Appraisal method of molecular weight) Molecular weight was measured by the gel-permeation-chromatography method, in gel bar MIEISHON chromatograph (Gel Permeation Chromatograph) HCL-8020 by TOSOH CORP., and a column, the 1st class of THF was used for the standard polystyrene by TOSOH CORP., and a solvent at GMHXL by TOSOH CORP., and

proofreading, and 0.01g sample / 30ccTHF was used for the solution at the measuring device, respectively.

[0037] (Appraisal method of the amount of foreign matters) ISO It measured based on 249-1987.

[0038]

[Table 1]

		比較例		実施例		
		1	2	1	2	3
薬品なし (USS/CL原料) *1		○	—	—	—	—
PHZ水溶液のラテックス投入 (phr)		—	○*2 0.2	—	—	—
LHZエマルジョンのラテックス投入 (phr)		—	—	○*3 2.3	○*4 0.5	○*5 4.6
恒 粘 度 効 果	1	13.0	9	2.1	1.7	2.4
	2	12.9	7.5	2.1	1.6	2.2
	3	10.3	6.5	1.3	1.5	1.4
	4	9.2	6	1.0	1.0	1.2
	5	8.5	5.5	0.7	0.6	0.8
	平均	10.8	6.9	1.4	1.3	1.6
	標準偏差	2.1	1.4	0.6	0.5	0.7
分子量		168	178	175	185	172
異物量		0.12	0.03	0.03	0.03	0.03

PHZ：プロピオン酸ヒドラジド

LHZ：ラウリン酸ヒドラジド

\*1薬品投入せず。

\*2PHZの50質量%の水溶液。

\*3エマルジョン中のLHZ濃度10質量%。

\*4エマルジョン中のLHZ濃度50質量%。

\*5エマルジョン中のLHZ濃度5質量%。

[0039] Compared with the examples 1 and 2 of a comparison which become out of range [ the examples 1-3 used as this invention range / this invention ], it became clear that it excelled in the

\*\*\*\*\* effectiveness so that clearly from the result of the above-mentioned table 1. Since it dries in two steps, especially the example 2 is further excellent in the \*\*\*\*\* effectiveness.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, the natural rubber latex and \*\*\*\*\* agent content natural rubber which are excellent in the dispersibility of a \*\*\*\*\* agent and demonstrate the outstanding \*\*\*\*\* effectiveness, and its manufacture approach are offered.